

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-164925

(43)Date of publication of application : 16.06.2000

(51)Int.Cl.

H01L 33/00  
H01L 21/205

(21)Application number : 10-332314

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 24.11.1998

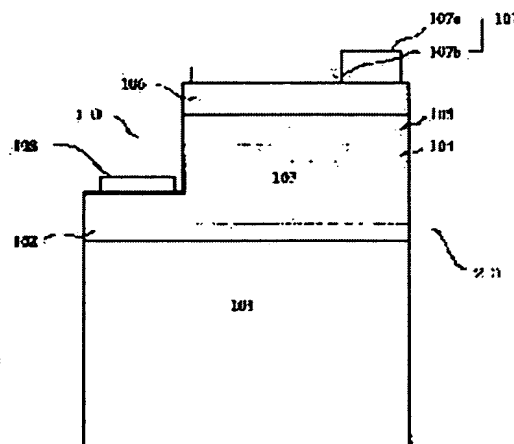
(72)Inventor : UDAGAWA TAKASHI

## (54) NITRIDE SEMICONDUCTOR LED

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To emit light with high luminance by specifying the magnitude of atomic concentration among a light emitting layer and a p-type and an n-type clad layer which constitute a p-n junction type DH structure, having the light emitting layer formed of on indium-containing III nitride semiconductor having a multilayer structure consisting of a main phase and a sub phase.

**SOLUTION:** The magnitude of the quantity of an oxygen impurity for an n-type clad layer 103 and a p-type clad layer 106, which constitute a p-n junction type light emitting section of a nitride semiconductor light emitting element and an n-type light emitting layer of a polyphase structure, is addely specified. More specifically, while the n-type clad layer 103 has oxygen atomic concentration of  $Q_c$  (atoms/cm<sup>3</sup>) and the p-type clad layer 106 has oxygen atomic concentration of  $Q_p$  (atoms/cm<sup>3</sup>), the light emitting layer 10 is formed of an indium-containing III nitride semiconductor having oxygen atomic concentration larger than  $Q_c$  or  $Q_p$ . By including oxygen atoms in the light emitting layer 10 of a polyphase structure formed of the indium-containing III nitride semiconductor, light can be emitted stably with high intensity.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.10.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3371828

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2000-164925  
(P 2 0 0 0 - 1 6 4 9 2 5 A)  
(43) 公開日 平成12年6月16日 (2000. 6. 16)

(51) Int. Cl. <sup>7</sup>  
H01L 33/00  
21/205

識別記号

F I  
H01L 33/00  
21/205

テーマコード (参考)  
C 5F041  
5F045

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-332314  
(22) 出願日 平成10年11月24日 (1998. 11. 24)

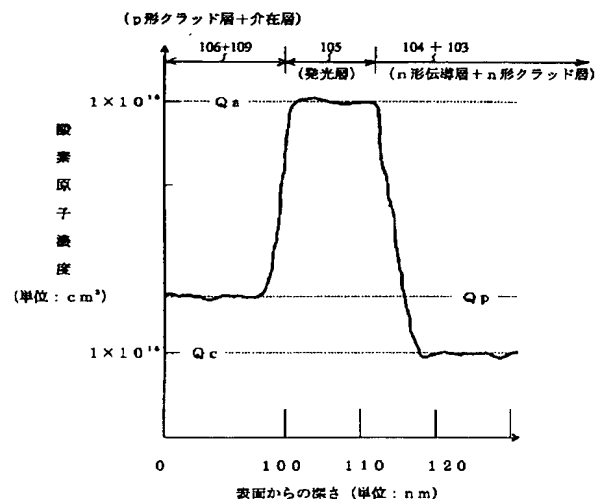
(71) 出願人 000002004  
昭和電工株式会社  
東京都港区芝大門 1 丁目13番 9 号  
(72) 発明者 宇田川 隆  
埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電  
工株式会社総合研究所秩父研究室内  
(74) 代理人 100094237  
弁理士 矢口 平  
F ターム (参考) 5F041 AA04 AA11 CA04 CA34 CA54  
5F045 AA04 AB14 AB17 AC08 AC12  
AD14 AF09 AF13 CA10 DA53  
DA55 DA59

(54) 【発明の名称】 窒化物半導体発光素子

(57) 【要約】

【課題】 多相構造のインジウム含有III 族窒化物半導体を発光層とするDH構造の発光部を具備する窒化物半導体発光素子にあって、発光強度を左右する要因が不明瞭であるために、高輝度の発光素子が安定して得られない問題を解決する。

【解決手段】 窒化物半導体発光素子において、多相構造の発光層を基準として規定された酸素不純物濃度の大小関係を保つ p 形及び n 形クラッド層を用いて、DH構造の発光部を構成する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸素原子濃度を $Q_a$ （原子/cm<sup>3</sup>）とし、インジウム（In）組成比を相違する主体相と従属相とから成る多相構造のn形のインジウム含有III族窒化物半導体からなる発光層が、酸素原子濃度を $Q_a$ 以下の $Q_c$ （原子/cm<sup>3</sup>）とするIII族窒化物半導体から成るn形クラッド層と、酸素原子濃度を $Q_c$ 以上で $Q_a$ 以下の $Q_p$ （原子/cm<sup>3</sup>）とするIII族窒化物半導体から成るp形クラッド層とに挟持されて構成されたpn接合型のダブルヘテロ（DH）接合構造の発光部を具備していることを特徴とする窒化物半導体発光素子。

【請求項2】 前記の主体相と従属相とから成る多相構造の発光層が、該主体相よりも高いキャリア濃度のn形伝導層を表層に冠したn形クラッド層に接合させて設けられていることを特徴とする請求項1に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項3】 前記の主体相と従属相とから成る多相構造の発光層とp形クラッド層との中間に、キャリア濃度を主体相のキャリア濃度以下とする窒化アルミニウム・ガリウム（ $Al_xGa_{1-x}N$ ：0≤X≤1）からなるn形介在層が配置されていることを特徴とする請求項1または2に記載の窒化物半導体発光素子。

【請求項4】 前記の主体相と従属相とから成る多相構造の発光層が、主体相内の酸素原子の総量を従属相内の酸素原子の総量以上とする窒化ガリウム・インジウム層（ $Ga_YIn_{1-Y}N$ ：0.7<Y≤1）から構成されることを特徴とする請求項1乃至3の何れかに記載の窒化物半導体発光素子。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、短波長可視光或いは紫外光を高強度で放射できる窒化物半導体発光素子を得るための技術に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 赤橙色帯から紫外帯の短波長光を発光する窒化物半導体発光素子にあって、発光部はpn接合型のダブルヘテロ（Double Hetero:DH）接合構造から構成されるのが通例である（特開平6-260283号参照）。発光層を挟持してDH構造の発光部を構成するn形並びにp形のクラッド層は、従来より窒化アルミニウム・ガリウム（ $Al_xGa_{1-x}N$ ：0≤X≤1）から構成されるのが通例である（Jpn. J. Appl. Phys., 32（1993）、L8～L11頁参照）。発光層は実用上、n形の窒化ガリウム・インジウム（ $Ga_YIn_{1-Y}N$ ：0≤Y≤1）から構成されている（特公昭55-3834号参照）。インジウム組成比（=1-Y）の調整に依り、約360ナノメートル（nm）から約560nmに至る近紫外帯から短波長可視光帯に至る発光を得るに好都合な禁止帯幅が得られるからである。

【0003】 窒化物半導体発光素子の一例として発光ダイオード（LED）を挙げれば、発光層を挟持してpn接合型発光部を構成するためのn形クラッド層は、もっぱら珪素（Si）などのn形不純物をドーピングしたn形窒化ガリウム（GaN）から構成されている。例えば、従来では、n形クラッド層を珪素（Si）を含む抵抗率が0.3オーム・センチメートル（Ω・cm）から $8 \times 10^{-3} \Omega \cdot cm$ である $Al_xGa_{1-x}N$ （0≤X≤1）から構成する例がある（特許第2623466号参照）。また、p形クラッド層は通常、マグネシウム（Mg）をドーピングした $Al_xGa_{1-x}N$ （0≤X≤1）から構成されている（特開平10-214999号公報明細書参照）。

【0004】 一方、発光層を成す $Ga_YIn_{1-Y}N$ （0≤Y≤1）の構成要件を結晶学的な組織構成から省みれば、インジウム組成を均一で単一とする $Ga_YIn_{1-Y}N$ から活性層（発光層或いは井戸層）を構成する従来例がある（特開平9-36430号公報明細書参照）。逆に、インジウム濃度を相違する複数の相（domainまたはphase）から成る多相構造の $Ga_YIn_{1-Y}N$ （0≤Y≤1）から発光層を構成する従来例も知れている（特開平10-56202号公報明細書参照）。多相構造とは、空間的に多くの領域を占有する主体相（matrix phase）と主体相内に従属的に存在する従属相とからなる混合体であると換言される。 $Ga_YIn_{1-Y}N$ は元来、相分離を起こし易い材料であり、却って多相構造の $Ga_YIn_{1-Y}N$ が形成され易く、成膜が容易である利点がある（Appl. Phys. Lett., 70（8）（1997）、981～983頁参照）。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】 また、多相構造の $Ga_YIn_{1-Y}N$ を発光層とした発光素子からは、インジウム組成が均質な単一組成層よりも強度的に優れる短波長可視光などが放射でき、高輝度の窒化物半導体発光素子が得られる優位性がある（特開平10-56202号公報明細書参照）。発光層からの発光強度に影響を与えるのは、発光層を初めとする発光部の構成層の不純物量や結晶欠陥密度等により強く影響される構成層の結晶品質である。

【0006】 しかし、高輝度の発光をもたらすために最適な、多相構造のインジウム含有III族窒化物半導体からなる発光層を構成するための要件は、特に、不純物量の観点からした構成要件は従来技術に於いて明確とされていない。また、高輝度の発光をもたらすに都合よく作用するDH構造発光部の接合構成も、不純物の量的関係の観点から適正化されてはいない。このため、高輝度の発光をもたらす窒化物半導体発光素子を安定して得るための要因を明瞭とするに至っていないのが現状である。

【0007】 本発明の第1の課題は、多相構造のインジ

ウム含有III族窒化物半導体からなる発光層を備えた発光部を構成するに当たり、含有不純物量の観点から、高輝度の発光を帰結するに都合良く作用する多相構造発光層を中心とした接合構成を明示することにある。

【0008】本発明の第2の課題は、多相構造のインジウム含有III族窒化物半導体からなる発光層を備えた発光部を構成するに当たり、バンド構成の観点から、高輝度の発光を帰結するに都合良く作用する多相構造発光層に係わる接合構成を明示することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】即ち、本願の請求項1に記載の発明は、窒化物半導体発光素子において、発光層を多相構造のインジウム含有III族窒化物半導体から構成するに際し、高輝度の発光を帰結するために備えるべき発光部構成層の要件を発光層内の酸素不純物量を基に記載したものである。すなわち本願の請求項1の発明は、酸素原子濃度を $Q_a$  (原子/cm<sup>3</sup>) とし、インジウム (In) 組成比を相違する主体相と従属相とから成る多相構造のn形のインジウム含有III族窒化物半導体からなる発光層が、酸素原子濃度を $Q_a$ 以下の $Q_c$  (原子/cm<sup>3</sup>) とするIII族窒化物半導体から成るn形クラッド層と、酸素原子濃度を $Q_c$ 以上で $Q_a$ 以下の $Q_p$  (原子/cm<sup>3</sup>) とするIII族窒化物半導体から成るp形クラッド層とに挟持されて構成されたpn接合型のダブルヘテロ (DH) 接合構造の発光部を具備していることを特徴とする窒化物半導体発光素子である。

【0010】また、本願の請求項2に記載の発明は、上記の請求項1の発明において、特に、前記の主体相と従属相とから成る多相構造の発光層が、該主体相よりも高いキャリア濃度のn形伝導層を表層に冠したn形クラッド層に接合させて設けられていることを特徴とする窒化物半導体発光素子である。

【0011】また、本願の請求項3に記載の発明は、窒化物半導体発光素子の発光部に高輝度の発光を発現するに好適なバンドポテンシャルを創成するためのものである。すなわち本願の請求項3に記載の発明は、上記の請求項1または2に記載の発明において、特に、前記の主体相と従属相とから成る多相構造の発光層とp形クラッド層との中間に、キャリア濃度を主体相のキャリア濃度以下とする窒化アルミニウム・ガリウム ( $Al_xGa_{1-x}N$ :  $0 \leq x \leq 1$ ) からなるn形介在層が配置されていることを特徴とする窒化物半導体発光素子である。

【0012】また、本願の請求項4に記載の発明は、上記の請求項1乃至3の発明において、高輝度の発光をもたらすために多相構造発光層自体が備えることが望ましい構成要件を酸素不純物濃度に関連させて規定したものである。すなわち本願の請求項4に記載の発明は、上記の請求項1乃至3の発明において、前記の主体相と従属相とから成る多相構造の発光層が、主体相内の酸素原子の総量を従属相内の酸素原子の総量以上とする窒化ガリ

ウム・インジウム層 ( $Ga_yIn_{1-y}N$ :  $0.7 < y \leq 1$ ) から構成されることを特徴とする窒化物半導体発光素子である。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の第1の実施形態では、窒化物半導体発光素子のpn接合型発光部を構成するn形及びp形クラッド層並びに多相構造のn形発光層の酸素不純物量の大小関係に規定を加える。本発明では、酸素原子濃度を $Q_c$  (原子/cm<sup>3</sup>) とするn形クラッド層及び $Q_p$  (原子/cm<sup>3</sup>) とするp形クラッド層に対し、それ以上の酸素原子濃度 $Q_a$  (原子/cm<sup>3</sup>) を有するインジウム含有III族窒化物半導体から多相構造発光層を構成する。本発明者の見識を基にすれば、インジウム含有III族窒化物半導体からなる多相構造の発光層に酸素原子を含有させることにより、高強度の発光が安定して得られるからである。

【0014】高強度の発光を得るためには、クラッド層に比べて多相構造発光層内の酸素原子濃度をより高濃度とする必要がある。多相構造発光層内の酸素原子濃度としては大凡、 $1 \times 10^{17}$  原子/cm<sup>3</sup> から  $1 \times 10^{21}$  原子/cm<sup>3</sup> 以下であるのが望ましい。更には、 $5 \times 10^{18}$  原子/cm<sup>3</sup> から  $5 \times 10^{20}$  原子/cm<sup>3</sup> の範囲にあるのが好ましい。従って、クラッド層の酸素原子濃度はこれ以下であるのが望ましい。特に、n形クラッド層については、酸素原子濃度を低値に抑制する必要がある。 $Q_c$  は、 $Q_a$  に比べて約1桁程度或いはそれ以上低濃度であるのが望ましい。酸素不純物が電子を捕獲する深い不純物準位 (deep level) を形成すると、電子移動度が低下するなど、素子動作電流の流通が妨げられるからである。p形クラッド層にあつては、酸素不純物量が適度であると、却って好都合である。層内の電子が捕獲 (trap) され、実効的なn形キャリアの濃度が減少するため、低抵抗のp形導電層が形成され易くなるからである。しかし、過度に高濃度であると高抵抗となるため、酸素原子濃度は適量とする必要がある。p形クラッド層の好適な酸素原子濃度 $Q_p$ の範囲は、 $Q_c$  以上で $Q_a$  以下である。

【0015】本発明の窒化物半導体発光素子のpn接合型発光部を構成するn形及びp形クラッド層並びに多相構造のn形発光層の成膜には、有機金属化学気相成長法 (MOCVD法) が一般に用いられる。MOCVD法による発光部構成層の成膜において、酸素原子濃度を $Q_a \geq Q_c$ 、或いは $Q_a \geq Q_p$ とする技術手段には、発光部構成層を、酸素不純物量を異にする原料を使用して成膜方法がある。例えば、インジウム含有III族窒化物半導体発光層を、酸素含有不純物の多い原料を使用して成膜する。すなわち、酸素含有不純物を数十重量ppm或いはそれを越えて含む有機インジウム化合物をIn源として、或いは酸素含有不純物を数重量ppm乃至数十重量ppm程度に含むアンモニア (NH<sub>3</sub>) を窒素源とし

10

20

30

40

50

て、インジウム含有III族窒化物半導体からなる発光層を成膜する。発光部構成層の内部の酸素原子濃度は、2次イオン質量分析(SIMS)法やオージェ電子分光(AES)法などにより定量できる。

【0016】本発明の第2の実施形態では、多相構造発光層を、主体相の構成材料よりキャリア濃度の高い低抵抗のn形伝導層上に設ける構成とする。低抵抗のn形伝導層に接合させて多相構造発光層を設けることにより、素子動作電流を発光層の領域に広範囲に拡散させられる。これより、発光面積の拡大が果たされ、高輝度の窒化物半導体発光素子が提供できる。

【0017】第2の実施形態に係わるn形伝導層は、n形クラッド層の表層に冠して設ける。n形伝導層が占める領域の厚さは、n形伝導層の抵抗値が主体相の抵抗値以下となる様に設定する。n形伝導層の層厚は、概ね、2nm以上で数μm以下とするのが望ましい。約2nm未満の極薄膜は、膜の連続性が不充分であり、通流抵抗の増大を招く不都合が発生する。一方、約2μmを超える厚さとする、n形伝導層は比較的多量のSiなどのn形不純物をドーピングして高キャリア濃度層とするため、表面状態(morphology)の劣化が顕著となり、表面の平坦性に優れる発光層を得る際に不都合となる。

【0018】本発明の第3の実施形態では、多相構造発光層とp形クラッド層との中間にn形層(n形介在層)を介在した構成としている。n形介在層は、多相構造発光層の主体相以上の禁止帯幅(バンドギャップ)の半導体材料から構成する。主体相より禁止帯幅を大とする材料から構成すれば、多相構造発光層から出射される発光を吸収せずに外部へ取り出すことができる。またn形介在層は、キャリア濃度を主体相以下とする、高純度で低キャリア濃度の薄層から構成する。キャリア濃度は、好ましくは $5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 以下とする。適する層厚は、約2nm以上で約20nm以下の範囲である。本発明では、n形介在層を窒化アルミニウム・ガリウム( $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ :  $0 \leq x \leq 1$ )から構成するのを特に好ましいとする。禁止帯幅が大きく、そもそも低キャリア濃度のn形介在層が得られ易いからである。

【0019】n形介在層は、n形介在層と多相構造発光層との接合界面近傍の多相構造発光層の内部領域に、伝導帯の低ポテンシャル部を創成する作用を発揮する。図7はこの状況を説明するためのポテンシャル構成図である。禁止帯幅を比較的大とする主体相から主に構成される多相構造発光層010に対して、n形介在層020を多相構造発光層010に接合させた場合、発光層010とn形介在層020との接合界面030近傍の多相構造発光層010の内部領域には、伝導帯CBに低ポテンシャル領域LP1が形成される。この伝導帯CB側の低ポテンシャル領域LP1には、n形クラッド層040側から供給される電子eが捕獲される。この局在した電子e

の存在により、高効率の放射再結合がもたらされる。

【0020】本発明の第4の実施形態では、多相構造の発光層を、主体相中に含まれる酸素原子の総量を、従属相中に含まれる酸素原子の総量以上とする多相構造のインジウム含有III族窒化物半導体、特に窒化ガリウム・インジウム( $\text{Ga}_Y\text{In}_{1-Y}\text{N}$  ( $0.7 < Y \leq 1$ ))より構成する。特に、主体相内の酸素原子の総量が従属相内の酸素原子の総量以上である多相構造の発光層からは、高強度の発光が得られるからである。これは、酸素原子と発光層の構成元素であるガリウム(Ga)或いはインジウム(In)との複合体(complex)の形成が発光強度の増大に寄与しているためと思量されるが、定かではない(Stephen J. Pearton Ed., "GaN and Related Materials" (Gordon and Breach Sci. Pub., 1997)、1頁参照)。酸素原子の総量は、単位体積あたりの酸素原子濃度(単位: 原子/ $\text{cm}^3$ )と主体相の体積(単位:  $\text{cm}^3$ )との積値で与えられる。

【0021】 $\text{Ga}_Y\text{In}_{1-Y}\text{N}$  ( $0.7 < Y \leq 1$ )からなる多相構造の発光層にあって、主体相は層状の単結晶体、多結晶体若しくは非晶質部を含む単結晶体或いは多結晶体から構成されるのが通例である。空間的に占有する体積が矮小で、主体相内に散在しているのが従属相である。主体相と従属相とは、インジウム組成比を相違するのが通例であり、従属相内のインジウム濃度は、主体相内のそれよりも高いのが一般的である。即ち、主体相は、一般に従属相よりも禁止帯幅を大とするのが特徴である。従属相は、結晶粒の体を成す場合が通例であり、中には、量子ドット状の微結晶体として存在するものもある。 $\text{Ga}_Y\text{In}_{1-Y}\text{N}$ からなる発光層が単一組成の均質な構造であるか、或いは多相構造であるかは、例えば、透過電子顕微鏡(TEM)を利用した微細構造を観察すれば判定できる。

【0022】主体相内の酸素原子の総量を従属相のそれ以上とする関係を得るに優位な一手段は、主体相を、n形クラッド層の表層部を構成するn形伝導層と同一の構成材料から構成することである。主体相をn形伝導層と同一材料から構成すれば、多相構造発光層とn形伝導層との接合界面でのミスフィット転位等の発生が抑制され、このため、多相構造発光層内部の転位や結晶欠陥に酸素原子が集中的に捕獲されるのを防止できると共に、転位や結晶欠陥に起因して発生し易い従属相内に酸素原子が吸収されるのを抑制でき、主体相の内部に均一に酸素原子を分布させるに効果がある。

【0023】相別に酸素原子濃度を相違させた多相構造の発光層を、更に、インジウム組成比( $=1-Y$ )を0.3以下に規定した $\text{Ga}_Y\text{In}_{1-Y}\text{N}$  ( $0.7 < Y \leq 1$ )から構成すると尚のこと、高強度の発光がもたらされる。 $\text{Ga}_Y\text{In}_{1-Y}\text{N}$ の結晶性はインジウム組成比

( $=1-Y$ )の増加と共に悪化するため、インジウム組成比を0.3以下に抑制すれば、高発光強度を得るに優位となる結晶品質に優れる $Ga_{1-Y}In_YN$ がもたらされ好都合となる。

【0024】本発明は、多相構造の発光層が量子効果を発現する単一量子井戸構造あるいは多重量子井戸構造から構成される構造の発光層であっても、高強度の発光がもたらされる効果を有する。

【0025】

【作用】請求項1に記載の、多相構造のインジウム含有III族窒化物半導体から成る発光層を備えたpn接合型DH構造発光部にあって、発光層の酸素原子濃度を基準として、酸素原子濃度が規定された構成層を接合させた構成の発光部は、窒化物半導体発光素子の発光強度の増大をもたらす作用を有する。

【0026】請求項2の発明に記載の、多相構造発光層を堆積させる層であるn形の低抵抗伝導層は、素子動作電流を発光層の高範囲に亘り拡散させ、窒化物半導体発光素子の発光領域(発光面積)を拡大させる作用を有する。

【0027】請求項3に記載のn形介在層は、多相構造発光層の内部、特に、n形介在層との接合界面近傍の領域に放射再結合を担う電子を優先的に蓄積できるバンド構成を創出する作用を有する。

【0028】請求項4に記載の、主体相と従属相とで相違する酸素原子濃度を有し、且つインジウム組成比を0.3以下とした窒化ガリウム・インジウムからなる多相構造発光層は、窒化物半導体発光素子の発光強度を増大させる作用を有する。

【0029】

【実施例】(実施例1)以下、本発明の第1及び第2の実施形態の構成を備えたLEDを作製する場合を例にして本発明の内容を具体的に説明する。本実施例1に記載の積層構造体20から構成したLED10の平面構造を図1に模式的に示す。また、図2は、図1の破線A-A'に沿ったLED10の中央部の断面構造を示す模式図である。

【0030】積層構造体20は、サファイア( $\alpha-Al_2O_3$ 、単結晶)を基板101として、MOCVD法により作製した。サファイア基板101の(0001)表面上には、トリメチルガリウム( $(CH_3)_3Ga$ )と液化アンモニアを原料として、アンドープのGaNからなる緩衝層102を堆積した。GaN緩衝層102上には、同緩衝層102との接合界面から、その層厚方向に珪素(Si)のドーピング濃度を漸次、増加させてなるn形GaNからなる下部クラッド層103を堆積した。n形クラッド層103の成膜には、水分( $H_2O$ )濃度を2重量ppm未満とする高純度の液化アンモニアを窒素(N)源として使用した。下部クラッド層103内の酸素原子濃度は約 $5 \times 10^{17} cm^{-3}$ とした。層厚は3  $\mu$

mとした。同層103のキャリア濃度は、後述のn形伝導層104の下部近傍の領域で約 $1 \times 10^{18} cm^{-3}$ とした。

【0031】n形クラッド層103の表層部には、Siドープのn形 $Ga_{0.95}In_{0.05}N$ から構成したn形伝導層104を冠した。キャリア濃度は約 $5 \times 10^{18} cm^{-3}$ とし、厚さは約1.6nmに設定した。

【0032】n形伝導層104上には、主体相Sをn形 $Ga_{0.92}In_{0.08}N$ とする多相構造のn形発光層105を堆積した。成膜時には、水分量を約12重量ppmとするアンモニアを窒素源とした。発光層105の酸素原子濃度は約 $2 \times 10^{19} cm^{-3}$ とした。また、キャリア濃度は約 $8 \times 10^{17} cm^{-3}$ とした。主体相Sの層厚は約8nmであり、主体相Sの層厚が発光層105の層厚と略等しくなっている。

【0033】多相構造から成る発光層105上には、本実施例1では、直接、p形の上部クラッド層106を接合させた。このp形クラッド層106は、発光層105との接合界面でAl組成を0.15とし、表面で0となる様にAl組成に勾配を付した、Mgドープp形 $Al_xGa_{1-x}N$ 層( $x=0.15 \rightarrow 0$ 、層厚=300nm、キャリア濃度= $2 \times 10^{17} cm^{-3}$ )から構成した。p形クラッド層106内部の酸素原子濃度は約 $5 \times 10^{18} cm^{-3}$ とした。この酸素原子濃度の $Al_xGa_{1-x}N$ 層を得るためにメトキシ( $-OCH_3$ )基が付加したAl有機化合物の含有量を約3重量ppmとしたトリメチルアルミニウム( $(CH_3)_3Al$ )をAl源とした。

【0034】上記のようにして形成した積層構造体20に、一般的なフォトリソグラフィ技術に依るパターンニング技術とアルゴン(Ar)/メタン( $CH_4$ )/水素( $H_2$ )混合ガスを利用したプラズマエッチング技術などを利用して、素子(チップ)化のための加工を施し、横幅約400 $\mu m$ 、縦約350 $\mu m$ の長方形のLED10とした。LED10を構成するためのp形オーミック電極107は、Mgドープ $Al_xGa_{1-x}N$ 組成勾配層からなるp形クラッド層106の表面に接する側を金・亜鉛合金(Au95重量%・Zn5重量%)で構成し上層をAuで構成した2層構造の台座電極107aと、伝導性の窒化チタン(TiN)薄膜からなる透光性電極107bとから構成してある。n形オーミック電極108は、プラズマエッチング加工により上部を削除した下部クラッド層103上に接触して設置した。n形オーミック台座電極108は、アルミニウム(Al)から構成してある。

【0035】LED10のp形オーミック電極107とn形オーミック電極108との間に順方向に20mAの動作電流を流通して、中心の発光波長を435nmとする青色発光を得た。この際、主たる発光スペクトルに付随する従属的なスペクトルの出現は認められず、このため、スペクトルの半値幅は約8nmと良好となった。ま

た、発光領域は、底面積を約  $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  とする発光層の略全面に行き渡るものとなった。これより、一般の積分球で測光されるLEDの発光強度は、チップ状態で約22マイクロワット ( $\mu\text{W}$ ) の高さに達する優れたものとなった。

【0036】(実施例2) 本実施例2では、本発明の第1乃至3の実施形態を備えたLEDを作製する場合を例にして、本発明の内容を具体的に説明する。本実施例2に記載の積層構造体40から構成したLED30の平面構造を図3に模式的に示す。また図4には、図3の破線B-B'に沿ったLED30の中央部の断面構造を模式的に示す。

【0037】実施例1と同様にして形成したGaN緩衝層102上に、珪素(Si)をドーピングしたn形GaNからなる下部クラッド層103を堆積した。下部クラッド層103の酸素原子濃度は約  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とした。実施例1と同様のガリウム(Ga)源と窒素源を使用して成膜したもの、本実施例2ではトリメチルガリウムに対するアンモニアの供給量を増加させて成膜したために、実施例2のn形クラッド層の酸素原子濃度は、実施例1のn形クラッド層の酸素原子濃度に比して高濃度となった。層厚は  $4 \mu\text{m}$  とした。同層103のキャリア濃度は、約  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とした。

【0038】n形クラッド層103の表面領域には、キャリア濃度を約  $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とするn形のGaNから構成したn形伝導層104を配置した。n形伝導層104の厚さは、約1nmに設定した。

【0039】n形伝導層104上には、主体相Sをn形GaNとする多相構造の、アンドープでn形の、 $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{N}$  からなる発光層105を堆積した。発光層105の酸素原子濃度は約  $6 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  とした。発光層105を形成する際は、高酸素原子濃度の発光層となすために、酸素含有不純物量を約56重量ppmとするトリメチルインジウム( $(\text{CH}_3)_3\text{In}$ )をインジウム源とした。発光層105のキャリア濃度は約  $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  とした。主体相Sの層厚は約5nmであり、主体相Sの層厚が発光層105の層厚と略等しくなっている。

【0040】多相構造発光層105上には、アルミニウム組成比を0.15とするアンドープでn形の $\text{Al}_{0.15}\text{Ga}_{0.85}\text{N}$  結晶からなるn形介在層109を堆積した。n形介在層109のキャリア濃度は  $1 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  に、層厚は約12nmに設定した。

【0041】積層構造体40の構成層は一般的な常圧MOCVD成長技術で成膜したが、特に、発光層105の成膜とn形介在層109の成膜の間には、接合界面110の急峻化を果たすために成長を5分間に亘り中断した。一般的なSIMS分析法に依る深さ方向の分析結果からは、インジウム原子濃度が発光層105の平均的な濃度から2桁減少するに要する、接合界面110からn

形介在層109内への遷移距離は、約10nmであるのが示された。この接合界面110の急峻性をもって、発光層105内のn形介在層109との接合界面110近傍の領域で伝導帯を屈曲させて、電子を蓄積するに充分な低ポテンシャル領域を形成した。

【0042】n形介在層109上には、アルミニウム組成がn形介在層109との接合界面で0.20となり、層厚が約100nmに達する間に0となる様に、略直線的にAl組成に勾配を付した、Mgドーブのp形 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$  ( $x=0.20 \rightarrow 0$ ) 層を上部クラッド層106として堆積した。p形クラッド層106の酸素原子濃度は、約  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とした。

【0043】その後、積層構造体40を段階的に冷却した。1050℃でp形クラッド層106の成膜を終了した後、まず、毎分30℃の速度で950℃に冷却し、次に、950℃から650℃に毎分15℃の速度で冷却した。この冷却手段により、発光層105を構成するn形 $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{N}$  を、GaNと見なせる主体相と、インジウム組成比を約12~15%とする略球状或いは半球状の微結晶体からなる従属相とから構成される多相構造となった。図5に発光層105の内部結晶構造を示す断面透過TEM像の模式図を掲示する。層状の主体相Sの内部にインジウムをより富裕に含む従属相Tが散在する様子が観てとれる。主体相Sと従属相Tとの境界には、歪みを含む領域Uが形成されているのも認知された。

【0044】上記のようにして作製した積層構造体40から実施例1と同様の手法に則りLED30を作製した。LED30のp形オーミック電極107とn形オーミック電極108との間に約3.5Vの順方向電圧を印加し、20mAの順方向電流を流通して、中心の発光波長を約500nmとする青緑色の短波長可視光を得た。この中心発光波長(=500nm)を与える遷移エネルギーは光子説に従えば、理論上、2.48eVである。発光層105を構成する $\text{Ga}_{0.99}\text{In}_{0.01}\text{N}$  の室温での本来の禁止帯幅は約3.2eVであり(特公昭55-3834号参照)、それに対応する波長は約388nmである。即ち、本実施例2に記載の如く、発光層105とn形介在層109との接合界面110に於ける組成の急峻性の向上を特に図った構成からなるヘテロ接合構成は、発光層105において本来の禁止帯幅(=3.2eV)に比し約0.72eVの遷移エネルギーの減少をもたらし、よって、発光層105を構成する材料の本来のバンドギャップエネルギーよりも低エネルギーの発光が簡便に帰結されるものとなった。また、発光を来す領域は、発光層105の略全領域に達しており、このため、チップ状態で測光されるLEDの発光強度は、約26μWの高強度となった。

【0045】(実施例3) 本実施例3では、本発明の第1乃至第4の実施形態を備えたLEDを作製する場合を



例にして本発明の内容を具体的に説明する。本実施例 3 で作製した LED は、図 3、図 4 に示した LED と同様の構造を有するものである。

【0046】まず、実施例 2 と同様にして形成した n 形クラッド層 103 上に、インジウム組成比を 0.10 とする Si ドープ n 形  $Ga_{0.90}In_{0.10}N$  から構成される n 形伝導層 104 を堆積した。キャリア濃度は表面モホロジーの悪化、特に、非平坦性が顕著となるのを回避するために約  $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  に止め、層厚は約 40 nm とした。

【0047】n 形伝導層 104 上には、n 形伝導層 104 の構成材料である  $Ga_{0.90}In_{0.10}N$  から主体相を構成した多相構造の発光層 105 を堆積した。発光層 105 の従属相を成す微結晶体のインジウム組成は概ね、約 15~18% となった。発光層 105 のキャリア濃度は約  $7 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  とし、層厚は 10 nm とした。主体相を n 形伝導層と同一の材料から構成したが故に、主体相内の酸素原子濃度は約  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  となり、従って、酸素原子の総量は、従属相のその約 100 倍を越える  $8 \times 10^4$  原子となった。この酸素原子の総量は、発光領域の面積 (約  $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$ ) を基に計算されている。

【0048】多相構造の発光層 105 上には、実施例 2 と同様の n 形介在層 109 及び p 形クラッド層 106 を順次堆積して、積層構造体の形成を終了した。図 6 は、以上のようにして作製した積層構造体の表面、即ち、p 形クラッド層 106 の表面から、SIMS 分析法に依り積層構造体の深さ方向に測定した酸素原子の濃度分布を示す。n 形クラッド層内の酸素原子濃度  $Q_c$  は約  $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  で、p 形クラッド層内の酸素原子濃度  $Q_p$  は約  $2 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$  であり、また、多相構造発光層内の酸素原子濃度  $Q_a$  は約  $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  である。 $Q_a > Q_c$  及び  $Q_a > Q_p$  の関係を保持しつつ、 $Q_p > Q_c$  の関係も維持されているのは明瞭である。

【0049】その後、上記のようにして作製した積層構造体から、実施例 1 の手法に則り、LED を作成した。LED の p 形および n 形の電極間に順方向に 20 mA の動作電流を通流して、中心の発光波長を 495 nm とする青緑色発光を得た。またこの発光では、主たる発光スペクトルに付随する従属的なスペクトルの出現は認められず、このため、スペクトルの半値幅は約 12 nm と良好となった。また、LED の発光領域は、底面積を約  $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$  とする発光層の略全面に行き渡るものとなった。これより、一般の積分球で測光される LED の発光強度は、チップ状態で約 28 マイクロワット ( $\mu W$ ) の高さに達する優れるものとなった。

【0050】

【発明の効果】請求項 1 に記載の発明の窒化物半導体発光素子に依れば、主体相と従属相とから成る多相構造のインジウム含有 III 族窒化物半導体からなる発光層を備

えた p n 接合型 DH 構造を構成する、n 形及び p 形クラッド層と発光層間の酸素原子濃度の大小関係を規定したので、高輝度の発光がもたらされる。

【0051】請求項 2 に記載の発明の窒化物半導体発光素子に依れば、多相構造の発光層を、発光層の主体相よりも高キャリア濃度の III 族窒化物半導体材料から構成される低抵抗の伝導層に接合して設けたので、動作電流が広範囲に亘り拡散され、従って、発光領域が拡張された、高輝度の短波長可視発光素子が得られる。

【0052】請求項 3 に記載の発明の窒化物半導体発光素子に依れば、n 形多相構造発光層と n 形介在層とを接合させて、その接合界面近傍の発光層内の領域に伝導帯を低ポテンシャル側に屈曲したバンド構成を創成し、電子を局在させる構成としたので、発光強度に優れ、特に、比較的長波長の可視光を放射する発光素子が得られる。

【0053】請求項 4 に記載の発明の窒化物半導体発光素子に依れば、主体相と従属相とで酸素原子濃度の大小関係を規定した多相構造であって、且つ低インジウム組成比の窒化ガリウム・インジウムからなる発光層を構成したので、特に、発光強度に優れる発光素子が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】本発明の実施例 1 に係わる LED の平面模式図である。

【図 2】図 1 に示す LED の A-A' に沿った断面の模式図である。

【図 3】本発明の実施例 2 に係わる LED の平面模式図である。

【図 4】図 3 に示す LED の B-B' に沿った断面の模式図である。

【図 5】実施例 2 の LED の発光層 105 の内部結晶構造を示す断面透過 TEM 像の模式図である。

【図 6】実施例 3 の積層構造体の深さ方向の酸素原子濃度分布を示す図である。

【図 7】n 形介在層と多相構造発光層との接合界面近傍のポテンシャル構成を示す図である。

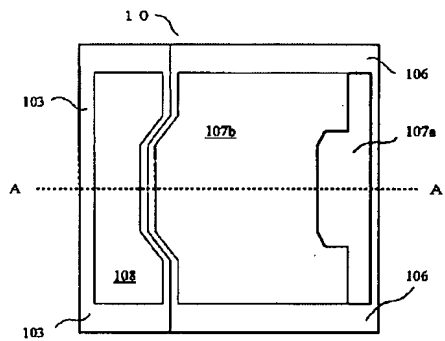
【符号の説明】

010 多相構造発光層  
020 n 形介在層  
030 多相構造発光層と介在層との接合界面  
040 n 形クラッド層  
CB 伝導帯  
e 電子  
LP1 低ポテンシャル領域  
10、30 LED  
20、40 積層構造体  
101 サファイア基板  
102 緩衝層  
103 n 形クラッド層

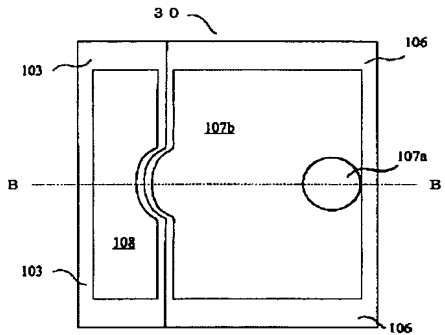
13

- 104 n形伝導層
- 105 多相構造発光層
- 106 p形クラッド層
- 107 p形オーミック電極
- 107a 台座電極
- 107b 透光性電極
- 108 n形オーミック電極
- 109 n形介在層

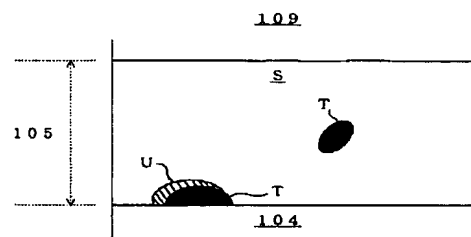
【図1】



【図3】



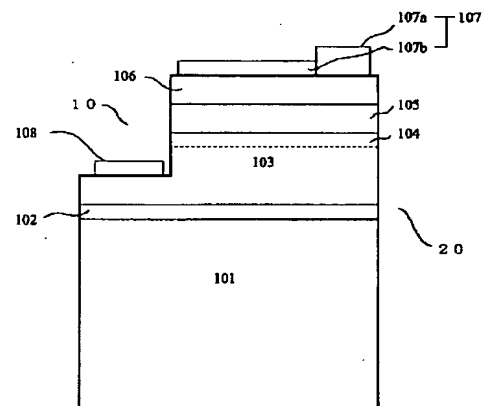
【図5】



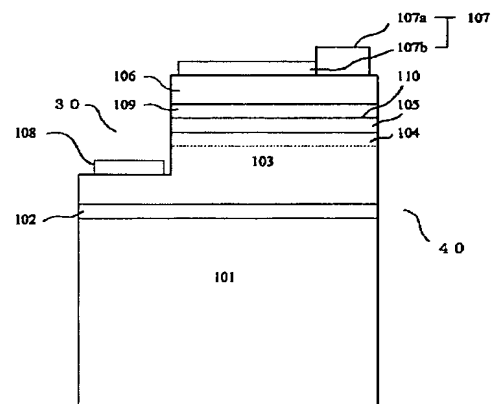
14

- 110 発光層とn形介在層との接合界面
- S 主体相
- T 従属層
- U 歪み領域
- Qa 多相構造発光層内の酸素原子濃度
- Qc n形クラッド層内の酸素原子濃度
- Qp p形クラッド層内の酸素原子濃度

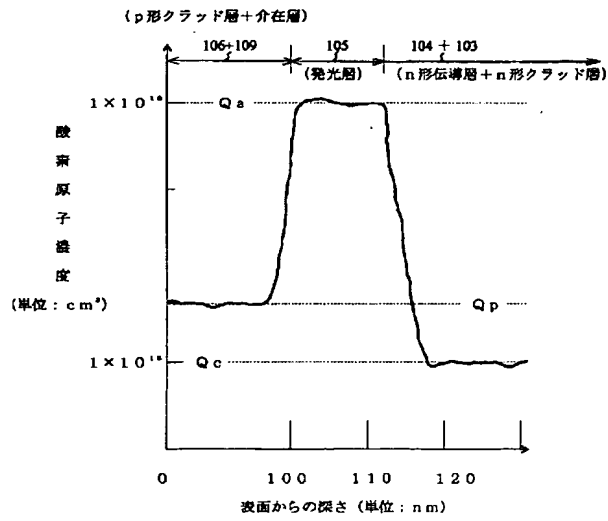
【図2】



【図4】



【図 6】



【図 7】

